

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0218

廖碧婷, 吴兑, 常越, 等. 2014. 广州地区 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 与相关气体污染特征研究[J]. 环境科学学报, 34(6): 1551-1559

Liao B T, Wu D, Chang Y, et al. 2014. Characteristics of particulate SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and related gaseous pollutants in Guangzhou[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 34(6): 1551-1559

广州地区 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 与相关气体污染特征研究

廖碧婷^{1,3}, 吴兑^{2,3,*}, 常越¹, 林奕峰¹, 王四化¹, 李菲³

1. 广州萝岗区气象局, 广州 510530

2. 暨南大学大气环境安全与污染控制研究所, 广州 510632

3. 中国气象局广州热带海洋气象研究所, 广州 510080

收稿日期: 2013-08-12

修回日期: 2013-11-11

录用日期: 2013-12-06

摘要: 本文获得了 2009 年 12 月 1 日至 2011 年 12 月 31 日广州二次无机离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+)及相关反应性气体($\text{NO}_x/\text{SO}_2/\text{HNO}_2/\text{HNO}_3$ 等)的小时浓度数据,并分析了其污染特征. 研究表明: $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度季节变化特征为冬>秋>春>夏, SO_4^{2-} 的浓度季节变化特征为秋>冬>春>夏, NH_4^+ 的为冬>秋>春>夏, NO_3^- 则为冬>春>秋>夏, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 之和占 $\text{PM}_{2.5}$ 的比重大小为秋>夏>春>冬; 硫酸化率(SOR)均大于 0.1, 秋冬季节的值高于春夏季节, 与 SO_4^{2-} 的浓度变化趋势一致; 氮氧化率(NOR)日变化呈单峰形式, 最大值出现在 06 时, 最小值出现在 14 时, 春夏季节的值高于夏秋季节, 与 NO_3^- 的浓度变化趋势一致; 广州地区 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 除 10—12 月外, 其月均值均大于 1; 在典型过程中, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、SOR、NOR 和 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 与能见度的变化都存在较好的对应关系, 说明广州地区低能见度与二次离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+)的生成有关.

关键词: 广州地区; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; NH_4^+ ; 相关气体; 污染特征

文章编号: 0253-2468(2014)06-1551-09

中图分类号: X51

文献标识码: A

Characteristics of particulate SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and related gaseous pollutants in Guangzhou

LIAO Biting^{1,3}, WU Dui^{2,3,*}, CHANG Yue¹, LIN Yifeng¹, WANG Sihua¹, LI Fei³

1. Guangzhou Luogang Meteorology, Guangzhou 510530

2. Institute of Technology on Atmospheric Environmental Safety and Pollution Control, Jinan University, Guangzhou 510632

3. Guangzhou Institute of Tropical Marine and Meteorology, CMA, Guangzhou 510080

Received 12 August 2013;

received in revised form 11 November 2013;

accepted 6 December 2013

Abstract: In this study, hourly water-soluble inorganic ions and related gaseous pollutants were continuously measured from December 2009 to December 2011 in Guangzhou, and their pollution characteristics were characterized. Results showed that the seasonal variation of the mass concentrations of $\text{PM}_{2.5}$, SO_4^{2-} , NH_4^+ and NO_3^- was winter > autumn > spring > summer, autumn > winter > spring > summer, winter > autumn > spring > summer, and winter > spring > autumn > summer, respectively. The sum of SO_4^{2-} , NH_4^+ and NO_3^- in $\text{PM}_{2.5}$ was in the order of winter > spring > autumn > summer. The diurnal variation of sulfate oxygenation efficiency (SOR) was greater than 0.1, and the values of SOR in autumn and winter were higher than those in spring and summer, in accord with the variations of SO_4^{2-} concentrations. Differently, the diurnal variation of nitrate oxygenation efficiency (NOR) showed a single peak at 6:00 LT and a trough at 14:00 LT. The values of NOR in spring and winter were higher than those in summer and autumn, similar to the trend of the seasonal variation of NO_3^- concentrations. The monthly means of $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ in Guangzhou were larger than 1 except from October to December. During haze days, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , SOR, NOR and $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ were well correlated with visibility, implying the strong association between low visibility events in Guangzhou and formation of the secondary inorganic ions.

Keywords: Guangzhou; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; NH_4^+ ; related gaseous pollutants; pollution characteristics

1 引言(Introduction)

水溶性无机离子成分是大 气气溶胶的重要化

学组成, 主要包含 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Cl^- 、 K^+ 、 Mg^{2+} 及 Ca^{2+} 等, 其来源大致可分为海洋溅沫和人为污染两类, 但以人为污染为主. 这些无机气溶胶中

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(No.2011CB403403); 国家自然科学基金资助项目(No.U0733004)

Supported by the National Basic Research and Development Program of China(No.2011CB403403) and the National Natural Science Foundation of China(No.U0733004)

作者简介: 廖碧婷(1986—), 女, E-mail: liaobt@grmc.gov.cn; * 通讯作者(责任作者), E-mail: wudui@grmc.gov.cn

Biography: LIAO Biting(1986—), female, E-mail: liaobt@grmc.gov.cn; * **Corresponding author**, E-mail: wudui@grmc.gov.cn

(NH_4)₂SO₄与NH₄NO₃占有较大的比重,它们主要是经人为活动排放的SO_x、NO_x经复杂的大气化学反应,形成H₂SO₄及HNO₃后再与NH₄⁺结合生成的二次污染物(Mangelson *et al.*, 1997).Waston 等研究得出大气细粒子(PM_{2.5})中的硫酸盐、硝酸盐、氨盐等组分对城市能见度有显著的影响,SO₄²⁻、NH₄⁺和NO₃⁻等粒子与光散射系数的相关性远大于其他组分(Watson, 2002).美国IMPROVE(Interagency Monitoring of Protected Visual Environments, IMPROVE)计划于2004年进行粗细粒子的观测分析发现硫酸盐(硫酸铵)对细微粒中的贡献高达41%以上,硝酸铵的贡献也高达18%(Joseph *et al.*, 1987; Malm *et al.*, 1994, 2007).因此研究气溶胶中的水溶性无机离子成分尤其是二次离子NO₃⁻、NH₄⁺、SO₄²⁻等的季节变化特征,对了解气溶胶来源成因,探讨气溶胶理化性质是十分重要的.

广州是广东省的经济、政治和文化中心.自2001年开始,广州进入了第三次能见度恶化周期,机动车尾气污染引发的光化学污染,再叠加直接排放的粉尘和硫酸盐粒子,使广州地区进入了复合大气污染的时代(吴兑等, 2007).城市和区域大气复合污染表现为一次污染物通过大气中的化学反应生成高浓度的氧化剂(O₃等)及细颗粒物等二次污染物,它们在静稳天气下积累,导致低能见度,并严重影响人体健康和气候(朱彤等, 2010).以往已经有很多学者对广州水溶性离子成分谱进行研究,也探讨了细粒子污染对珠三角地区能见度下降的影响(吴兑和陈位超, 1994; 吴兑等, 1994b, 2001, 2006; 吴兑, 1995; 夏冬等, 2009; 吕文英等, 2010; 吴兑等, 2012),但是对二次离子(SO₄²⁻、NH₄⁺和NO₃⁻)的化学转化机制讨论较少,而定量确定区域大气氧化能力、阐明高浓度细粒子条件下光化学氧化剂的形成机制及其变化规律是研究区域大气复合污染形成机制的关键(朱彤等, 2010).本文主要利用MARGA高时间分辨率的气溶胶离子成分资料分析广州地区二次气溶胶的物理化学特征,并初步讨论了二次气溶胶的形成机制.

2 资料与方法(Data and methods)

观测地点位于广州番禺南村镇大镇岗山,为珠三角大气成分观测站网的主站.本文所用的广州地区2009年12月1日至2011年12月31日二次离子(SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺)及相应反应性气体(HNO₂/

HNO₃等)的小时浓度数据为Monitor for Aerosols and Gases(MARGA ADI2080)测得.MARGA包括采样系统和分析系统,它是通过旋转液膜气蚀器和蒸汽喷射气溶胶收集器(螺旋式玻璃管)来分离并制成可溶性的气体和气溶胶样品溶液,基于液相色谱来测量气溶胶中可溶性离子成分(NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)和气体(NH₃、HNO₂、HNO₃、HCl、SO₂).它可连续获得每小时气体和气溶胶浓度的平均结果.

气体NO₂和SO₂分别由澳大利亚Ecotech公司生产的氮氧化物分析仪(EC9841B)和二氧化硫分析仪(EC9850B)测得.EC9841B型氮氧化物分析仪由微机进行控制,采用化学发光法进行测量,测量范围为0~50 ppb到0~20ppm,最低检测限为0.4 ppb.EC9850B型二氧化硫分析仪也是由微机进行控制,采用紫外荧光原理,对二氧化硫进行测量,测量范围为0~50 ppb到0~20ppm,最低检测限为0.4 ppb.

PM_{2.5}由颗粒物监测仪(Grimm 180)测得,该仪器利用31个通道对直径在0.25~32 μm之间的颗粒物进行测量,基于粒子密度的假设,可以实时计算PM₁₀、PM_{2.5}和PM₁的质量浓度.

利用公式(1)和(2),计算得出阴阳离子平衡图.从图1可以看出阴阳离子的拟合度非常好($R^2 = 0.91$, Slope = 0.96),表明样品测试数据有效,所分析的离子能够代表TSP中主要水溶性组分.TSP的阴阳离子平衡的斜率小于1,表明阴离子的浓度小于阳离子浓度,样品总体偏碱性.文中所用数据已剔除异常数据.

$$CE = \frac{\text{Na}^+}{23} + \frac{\text{NH}_4^+}{18} + \frac{\text{K}^+}{39} + \frac{\text{Mg}^{2+}}{12} + \frac{\text{Ca}^{2+}}{20} \quad (1)$$

$$AE = \frac{\text{SO}_4^{2-}}{48} + \frac{\text{NO}_3^-}{62} + \frac{\text{Cl}^-}{35.5} + \frac{\text{F}^-}{19} \quad (2)$$

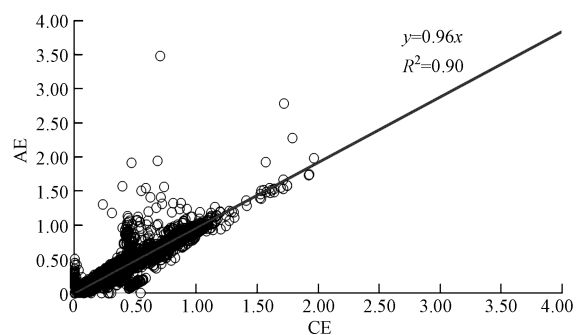


图1 阴阳离子平衡

Fig.1 Scatterplot of cations and anions

3 结果分析与讨论 (Results and discussion)

3.1 各水溶性离子浓度的变化特征

表 1 中罗列了 $\text{PM}_{2.5}$ (用 Grimm 180 测得)、二次离子和环境空气中相关气体的月平均浓度 (用 MARGA 测得). 从表中可以看出冬春季节广州地区 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度较夏秋季节高. 其中 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度自春季到冬季的浓度分别为 43.8、22.53、41.73 及 55.68 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 夏季的浓度最低, 春季和冬季的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度分别为夏季的 1.9 倍和 2.5 倍, 这可能与广州地区夏秋季节雨水充沛, 对空气中的细颗粒物有较为明显的清除作用有关, 再加上夏秋季节混合层高度较高, 有利于空气污染物的扩散, 这与吴兑等得出的广州地区的灰霾天气主要发生在 10 月至次年 4 月的结论较为一致 (吴兑等, 2007).

二次离子 SO_4^{2-} 浓度在秋季最高, 这可能是因为 SO_4^{2-} 主要由人为源 SO_2 氧化二次生成的, 表 1 显示 SO_2 的浓度在秋季略高于其余季节. 二次离子 NH_4^+ 浓度在冬季最高, NH_4^+ 的人为源是由畜牧业、污水、施化肥的土地排放的 NH_3 形成的, NH_3 的浓度在冬季也相应较高. 而 NO_3^- 则在春冬季的浓度较夏秋季节高, 这与沈振兴等 (2009) 的研究结论较为一致. 这

能因为大气中的 NO_3^- 主要来自 HNO_3 气体与大气中 NH_3 反应生成的 NH_4NO_3 粒子. 而 NH_4NO_3 不稳定, 在较高的温度下容易分解成硝酸气体和氨气. 研究表明, 温度是影响 NO_3^- 浓度的重要原因: 当气温低于 15 $^\circ\text{C}$ 时, NO_3^- 主要以粒子形态存在; 当气温高于 30 $^\circ\text{C}$ 时, NO_3^- 主要以气态 HNO_3 的形式存在 (Chow, 1995). 夏秋季平均气温较冬春季高, NH_4NO_3 不稳定, 导致浓度较低. 二次无机离子总和占 $\text{PM}_{2.5}$ 的比重在夏秋季明显高于冬春季.

而环境空气中相关气体浓度的月变化特征略显不同, 其中 NH_3 浓度主要是冬夏季较高, 夏季的高温天气有利于 NH_3 的生成, 且 NH_4NO_3 等不稳定化合物易分解生成 HNO_3 和 NH_3 , 尹沙沙等指出广州地区的 NH_3 的来源主要为畜禽源、氮肥施用源和生物质燃烧等 (尹沙沙等, 2010), 冬季 NH_3 可能来源于畜禽源和生物质燃烧等的排放. NO_2 主要来源于汽车尾气, 季节变化并不明显. SO_2 在秋季浓度略高于其余季节, 春夏季浓度相当, 冬季则最低, 这与北京等地区得出的 SO_2 在冬季因取暖大量燃煤造成的高浓度的变化规律不同 (邓利群等, 2011). HNO_2 及 HNO_3 的浓度较低, 月变化特征不明显.

表 1 水溶性无机离子和环境空气中相关气体的月平均浓度

Table 1 The monthly mean concentrations of water-soluble inorganic ions and related gaseous pollutants

季节	月份	月平均浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)								$(\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}) / \text{PM}_{2.5}$	
		$\text{PM}_{2.5}$	NH_4^+	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_3	HNO_2	HNO_3	SO_2		NO_2
春季	3	53.90	3.25	4.76	7.94	1.27	2.71	1.12	44.48	57.08	29.59%
	4	46.10	4.29	6.35	7.77	3.57	3.55	1.19	46.21	55.75	39.90%
	5	31.40	3.02	3.39	5.85	3.69	2.74	2.05	45.01	53.18	39.03%
夏季	6	23.20	3.11	2.80	7.16	6.89	4.41	1.46	45.86	51.62	56.29%
	7	22.00	2.92	2.59	6.75	6.51	2.36	1.25	46.25	47.58	55.68%
	8	22.40	2.92	2.23	6.93	7.23	3.30	2.37	43.60	46.06	53.91%
秋季	9	30.00	5.95	3.95	13.41	5.17	3.12	2.32	45.02	53.55	77.81%
	10	40.45	4.80	3.12	10.88	3.26	2.61	2.74	51.64	57.50	46.46%
	11	54.80	6.29	5.96	12.51	3.83	3.08	2.47	39.93	51.20	45.16%
冬季	12	55.10	6.21	6.60	12.85	6.21	2.46	1.34	30.69	46.18	46.57%
	1	60.10	5.41	6.35	9.32	5.41	3.04	1.52	35.12	48.54	25.85%
	2	51.90	5.83	6.64	9.25	5.83	2.40	1.83	42.72	54.98	26.83%

3.2 二次离子与其他离子成分的关系

定义能见度大于 10 km 为晴天, 能见度小于 10 km 且相对湿度大于 90% 为雾天, 能见度小于 10 km 且相对湿度小于 90% 为霾天.

表 2 和表 3 分别罗列了晴天、雾天及霾天二次

离子与其他离子、相关气体成分的相关性. 从表 2 可以看出无论在何种天气条件下, 二次离子之间的相关系数最大. 晴天, NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的相关系数达 0.88, 高于 NH_4^+ 与 NO_3^- 的相关系数 0.61, 而在雾天和霾天 NH_4^+ 与 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的相关系数相当. 在 3 种天气条

件下,二次离子与 K^+ 、 Cl^- 和 Na^+ 的相关系数也较大.在晴天和雾天 K^+ 与 NH_4^+ 的相关性高于其与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的相关性,而在霾天 K^+ 与 SO_4^{2-} 的相关也较高,可能是霾天时 SO_4^{2-} 除与 NH_4^+ 结合外,也存在 K^+ 与少量的 SO_4^{2-} 结合形成 K_2SO_4 . Na^+ 及 Cl^- 为海盐主要成分,研究表明海盐与酸性气体或其前驱物反应后可生成 $HCl(g)$ 、 Na_2SO_4 和 $NaNO_3$,而 $HCl(g)$ 也可能与碱性气体 NH_3 发生反应,形成 NH_4Cl 而回到固体颗粒相中,或者凝结到云滴中 (Kulmala *et al.*, 1995),所以二次离子与 Cl^- 和 Na^+ 的相关也较大.

表 3 给出了二次离子与其他气体成分的相关性.在晴天中,二次离子与各种气体成分的相关都较低,只有 NO_3^- 与 NO_2 的相关较高,达 0.49,这可能

是因为晴天条件下, SO_2 等前体气体的二次转化也相对较弱.而在雾天和霾天,二次离子与 NO_2 、 SO_2 、 HNO_2 的相关度比较说明广州地区低能见度的形成与二次离子的化学转化存在一定的关系.但表中结果显示, SO_4^{2-} 与 SO_2 的浓度变化相关并不是很大,两者相关在 3 种天气条件下分别仅为 0.14、0.54 和 0.11,与 Gupta *et al* 得到两者的相关范围为 -0.14 (冬季) 到 0.75 (夏季) 的结果较为一致 (Gupta *et al.*, 2003). 这表明大气中 SO_4^{2-} 的浓度既与 SO_2 的浓度有关,也与大气中气态 SO_2 是否发生转化颗粒态 SO_4^{2-} 的光化学反应和液相氧化有关 (沈振兴等, 2009).

表 2 二次离子与其他离子相关性

Table 2 The correlation coefficients of secondary ions and other ions

		Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
晴天	NO_3^-	0.30 *	1.00	0.35 *	0.13	0.61 *	0.32 *	0.23	0.25
	SO_4^{2-}	0.05	0.35 *	1.00	0.15	0.88 *	0.33 *	-0.03	0.01
	NH_4^+	0.15	0.61 *	0.88 *	-0.08	1.00	0.49 *	0.10	0.31 *
雾天	NO_3^-	0.66 *	1.00	0.81 *	0.15	0.76 *	0.25	0.05	0.14
	SO_4^{2-}	0.84 *	0.81 *	1.00	0.23	0.75 *	0.21	0.03	0.02
	NH_4^+	0.62 *	0.76 *	0.75 *	-0.37 *	1.00	0.54 *	0.01	0.15
霾天	NO_3^-	0.40 *	1.00	0.50 *	0.10	0.79 *	0.25	0.09	0.14
	SO_4^{2-}	0.36 *	0.50 *	1.00	0.11	0.73 *	0.44 *	0.09	0.13
	NH_4^+	0.42 *	0.79 *	0.73 *	-0.15	1.00	0.25	0.10	0.18

注:相关显著性检验中,晴天(样本数=10799, $p < 0.05$)、雾天(样本数=660, $p < 0.05$)、霾天(样本数=5367, $p < 0.05$), 右上角标*为通过显著性检验.

表 3 二次离子与气体成分的相关性

Table 3 The correlation coefficients of the secondary ions and the gaseous pollutants

		HCl	HNO_2	HNO_3	NH_3	NO_2	SO_2
晴天	NO_3^-	-0.01	0.15	0.10	-0.16	0.49 *	0.37 *
	SO_4^{2-}	0.01	-0.03	0.08	-0.04	0.15	0.14
	NH_4^+	-0.02	0.04	0.09	-0.09	0.31 *	0.22
雾天	NO_3^-	-0.15	0.39 *	-0.09	-0.12	0.70 *	0.28 *
	SO_4^{2-}	-0.16	0.22	-0.09	-0.17	0.56 *	0.54 *
	NH_4^+	-0.11	0.32 *	-0.06	-0.02	0.46 *	-0.05
霾天	NO_3^-	0.08	0.33 *	0.17	0.16	0.57 *	0.30 *
	SO_4^{2-}	0.13	0.04	0.17	0.27 *	0.36 *	0.11
	NH_4^+	0.06	0.25 *	0.17	0.25 *	0.45 *	0.31 *

注:相关显著性检验中,晴天(样本数=10799, $p < 0.05$)、雾天(样本数=660, $p < 0.05$)、霾天(样本数=5367, $p < 0.05$), 右上角标*为通过显著性检验.

从表 2 可知,在雾天和霾天, NH_4^+ 与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的相关性都比较高, NH_4^+ 与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的结合方式也一直被大家所关注.研究表明, NH_4^+ 与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的结合是有先后的, NH_4^+ 通常会先于 SO_4^{2-} 结合形成

$(NH_4)_2SO_4$ 或 NH_4HSO_4 , 而剩余的 NH_4^+ 会与 NO_3^- 或 Cl^- 结合, 形成 NH_4Cl 和 NH_4NO_3 (Matsumoto and Tanaka, 1996). 如果 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 全部结合成 $(NH_4)_2SO_4$, 则 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的当量浓度比应为

1:1,若和 NO_3^- 全部结合成 NH_4NO_3 ,则 NH_4^+ 和 NO_3^- 的当量浓度为 1:1.因此利用当量比来讨论二次离子的结合方式,结果如表 4 所示.从表 4 可知,无论在晴天,雾天及霾天, $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ 都大于 1,说明在广州地区, NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 全部结合生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 后有剩余,剩余的 NH_4^+ 与 NO_3^- 结合生成 NH_4NO_3 . $[\text{NH}_4^+]/([\text{NO}_3^-]+[\text{SO}_4^{2-}])$ 仅在雾天和霾天略大于 1,在晴天时小于 1,说明在雾天和霾天时, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 基本都以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 形式存在,而在晴天时,大气中 NH_4^+ 不足, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 除以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 的形式存在外,还可能与空气中的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 结合.而无论在晴天、雾天、霾天, $[\text{NH}_4^+]/([\text{NO}_3^-]+[\text{SO}_4^{2-}]+[\text{Cl}^-])$ 都小于 1,说明 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 结合生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 没有富余.

表 4 二次离子的主要关系及组合方式

类别	晴天	雾天	霾天	平均
$[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$	1.19	1.69	1.65	1.51
$[\text{NH}_4^+]/[\text{NO}_3^-]$	5.56	3.39	3.34	4.09
$[\text{NH}_4^+]/([\text{NO}_3^-]+[\text{SO}_4^{2-}])$	0.89	1.08	1.02	1.00
$[\text{NH}_4^+]/([\text{NO}_3^-]+[\text{SO}_4^{2-}]+[\text{Cl}^-])$	0.83	0.92	0.90	0.88
$[\text{K}^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$	0.07	0.16	0.07	0.10
$[\text{K}^+]/[\text{NO}_3^-]$	0.26	0.29	0.15	0.23

3.3 二次离子的生成机制

研究表明, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 是由 SO_2 、 NO_x 和 NH_3 等一次前体物在大气中通过复杂的气相或液相反应形成的,所以 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 浓度大小受环境空气中相关气体的影响.硫酸化率(SOR)和氮氧化率(NOR)的大小可以反映 SO_2 和 NO_2 气体二次转化的程度,其中 SOR 和 NOR 的计算公式如公式(3)和(4)所示,其中 n 代表其后对应的化学组分的摩尔浓度.当 SOR 和 NOR 的值越大,则表示 SO_2 和 NO_2 气体在大气中通过气相或液相反应更多地转化为二次气溶胶粒子(Wang *et al.*, 2005).因此,可以根据 SOR 和 NOR 的日均值变化和月变化来讨论广州地区硫酸盐和硝酸盐的形成机制及其变化情况.

$$\text{SOR} = \frac{[n\text{-SO}_4^{2-}]}{([n\text{-SO}_4^{2-}] + [n\text{-SO}_2])} \quad (3)$$

$$\text{NOR} = \frac{[n\text{-NO}_3^-]}{([n\text{-NO}_3^-] + [n\text{-NO}_2])} \quad (4)$$

式中, n 代表其后对应化学组分的物质的量,如

$[n\text{-SO}_4^{2-}]$ 则表示为 SO_4^{2-} 的物质的量.

SO_2 转化为 SO_4^{2-} 通常有 3 种转化途径,一是光氧化;二是与自由基反应;三是非均相化学过程(唐孝炎等,2006). SO_2 不同的转化机制受不同的因素控制,在光氧化过程中,光照强度越强,SOR 越大;与 OH 自由基气相反应过程中,则受温度影响较大,温度越高,SOR 值越大(Seinfeld, 1986);非均相化学过程中,与环境相对湿度 RH 和颗粒物浓度水平有关(Truex *et al.*, 1980),当 $\text{RH} > 75\%$ 时,认为 SO_4^{2-} 主要来自非均相反应(Liang and Jacobson, 1999).Ohta 等(Ohta and Okita, 1990)指出当 SOR 值大于 0.10 时,大气中就发生了 SO_2 的光化学氧化.从图 2 中 SOR 的日变化可以看出其值都大于 0.1,说明广州地区一天中基本都存在硫酸盐的二次转化.同时也可以看出,在一天中的 06 时、13 时、18 时、21 时 SOR 的值都比较大,分别是处于早晚高峰期、日最高温度或相对湿度较大时,说明 SOR 的大小不仅与污染物的排放有关,也受气象要素影响较大.从图 3 可以看出,SOR 的值在秋冬季节要高于春夏季节,与 SO_4^{2-} 的浓度季节变化一致.广州春夏季的 SOR 都低于沈振兴等得出的西安非采暖期的 0.41,秋冬季

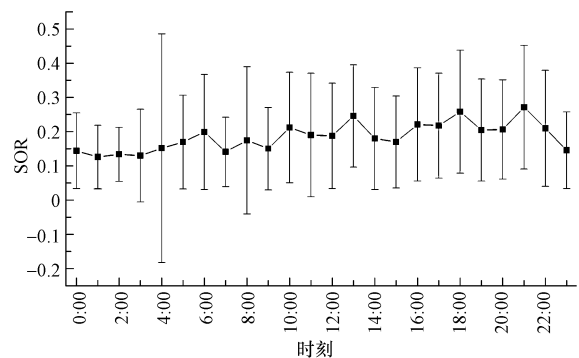


图 2 广州地区 SOR 日均值变化图

Fig.2 The diurnal variation of SOR in Guangzhou

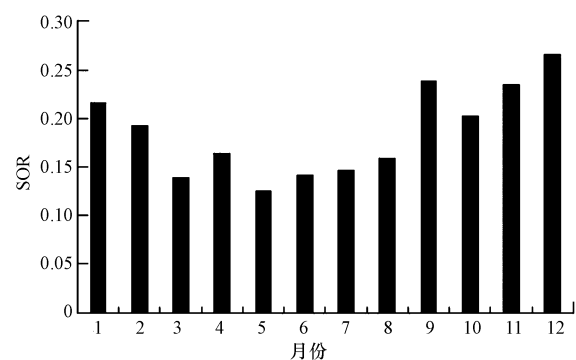


图 3 广州地区 SOR 月均值变化图

Fig.3 The monthly mean of SOR in Guangzhou

的SOR则高于西安采暖期的0.18. Wang等得出的北京地区SOR的春、夏、秋、冬的平均值分别为0.12、0.39、0.19和0.07(Wang *et al.*, 2005).

不同于SOR的日变化,图4显示NOR的最大值出现在06时,最低值出现在14时,研究表明当气温低于15℃时,NO₃⁻主要以粒子形态存在;当气温高于30℃时,NO₃⁻主要以气态HNO₃的形式存在(Chow, 1995),因此温度越高反而不利于NO₃⁻的生成,即使有NH₄NO₃等生成,也会处于不稳定状态而很容易重新分解成HNO₃和NH₃.从图5可以看出NOR的季节变化和SOR的相似,也是春夏秋冬季节要高于夏秋季节,与NO₃⁻的浓度季节变化趋势一致.广州NOR春、夏、秋、冬的平均值分别为0.08、0.05、0.07、0.10,而Wang等得出的北京地区NOR春夏秋冬的值分别为0.05、0.08、0.04和0.05(Wang *et al.*, 2005).对比NOR和SOR的值,NOR的值要远小于SOR的值,说明广州地区NO₂的二次转化形成NO₃⁻要弱于SO₂的二次转化形成SO₄²⁻.

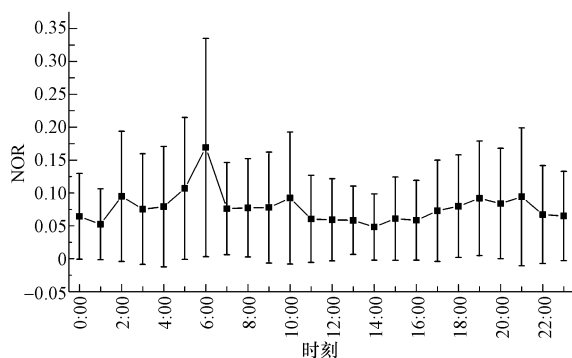


图4 广州地区NOR日均值变化图

Fig.4 The diurnal variation of NOR in Guangzhou

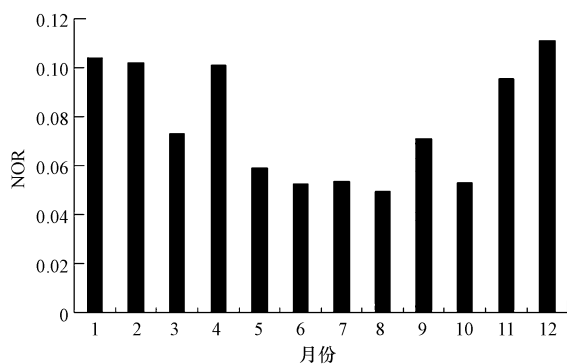


图5 广州地区NOR月均值变化图

Fig.5 The monthly mean of NOR in Guangzhou

从图6和图7中可以看出NH₃/NH₄⁺都大于1,而仅在10—12月份比值小于1,小于Gupta等得出

的7.0(Gupta *et al.*, 2003).早期许多学者研究得出NH₃/NH₄⁺在气候温和的国家比值都会小于1(Georgii and Müller, 1974; Georgii and Lenhard, 1978; Ferm, 1979),在海洋站点则出现比值大于1(Gras, 1983).Gupta等认为NH₃/NH₄⁺的高比值主要是因为硫酸和硝酸会优先和道路粉尘等钙质颗粒物反应生成NO₃⁻和SO₄²⁻,从而导致气态氨较少转为NH₄⁺,NH₃/NH₄⁺比值变大,反之则表明硫酸和硝酸会优先和气态氨反应生成NH₄⁺(Gupta *et al.*, 2003).广州地区NH₃/NH₄⁺在10—12月小于1,可能此期间有较多NH₄⁺生成.

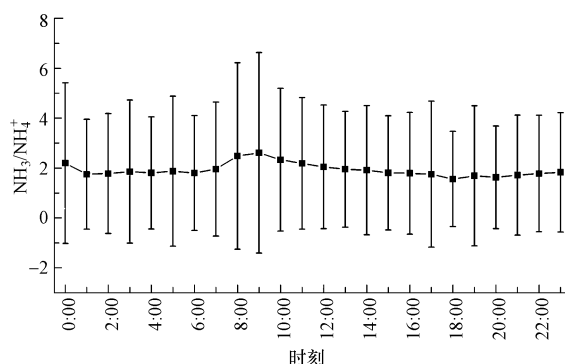


图6 广州地区NH₃/NH₄⁺日变化特征

Fig.6 The diurnal variation of NH₃/NH₄⁺ in Guangzhou

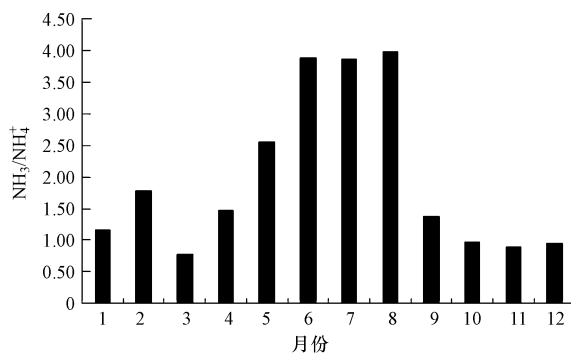


图7 广州地区NH₃/NH₄⁺月均值变化图

Fig.7 The monthly mean of NH₃/NH₄⁺ in Guangzhou

3.4 典型过程SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺的变化特征分析

前面讨论了SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺的日变化和月变化特征.下面将结合典型过程具体分析三者在具体污染事件中的变化规律.从图8中可以看出,7月9日夜间到10日中午能见度突然恶化,降至10 km以下,而7月11日能见度又出现短暂的好转,12日能见度再度变差,最低能见度低至1 km,而相对湿度基本处于80%以下.

对应图 8 能见度的变化,图 9~10 给出了相应时段的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、SOR、NOR 和 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 的时间变化图.从图 9~10 可以看出,对应能见度恶化的时间段, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 的浓度也出现两次相应的峰值,其中第一次 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 最高浓度分别达 24.82 、 14.37 、 $14.84 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,第二次 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 最高浓度分别达 $28.17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $28.36 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $18.45 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,SOR 和 NOR 对应也出现两次较明显

的峰值,但时间略有提前.而 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 的变化与 NH_4^+ 呈反相关关系,其值也大致呈减小趋势,这说明在 7 月 9—13 日 NH_3 向 NH_4^+ 的转化增强.以上结果说明 7 月 9—13 日广州地区两次能见度的恶化都与二次离子的生成有较大的关系.其中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、SOR、NOR 和 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 与能见度显著相关 ($n=120$, $p<0.05$),相关系数分别为 -0.58 、 -0.64 、 -0.68 、 -0.24 、 -0.57 和 0.75 .

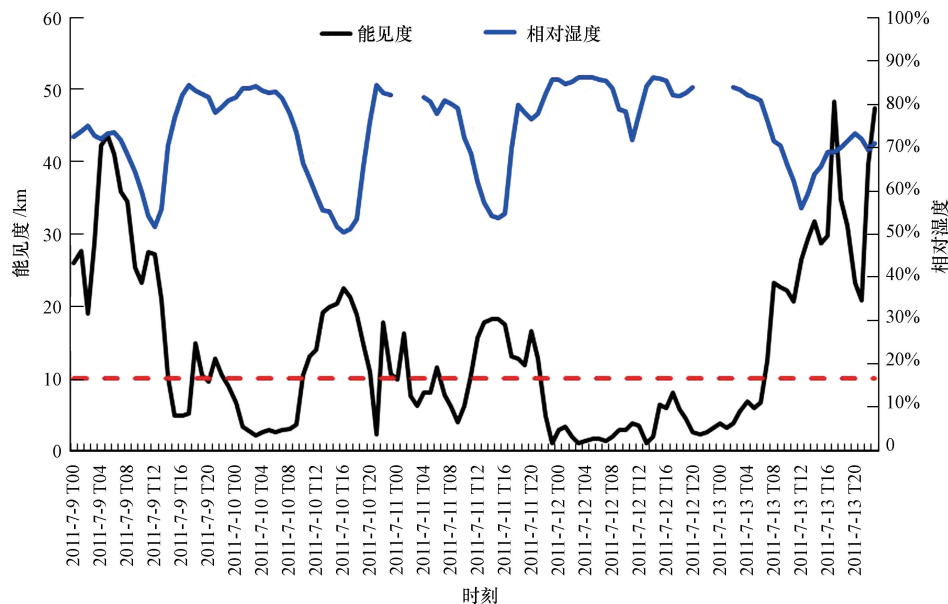


图 8 2011 年 7 月 9—13 日能见度和相对湿度的时间变化图

Fig.8 The variations of visibility and RH during July 9—13, 2011

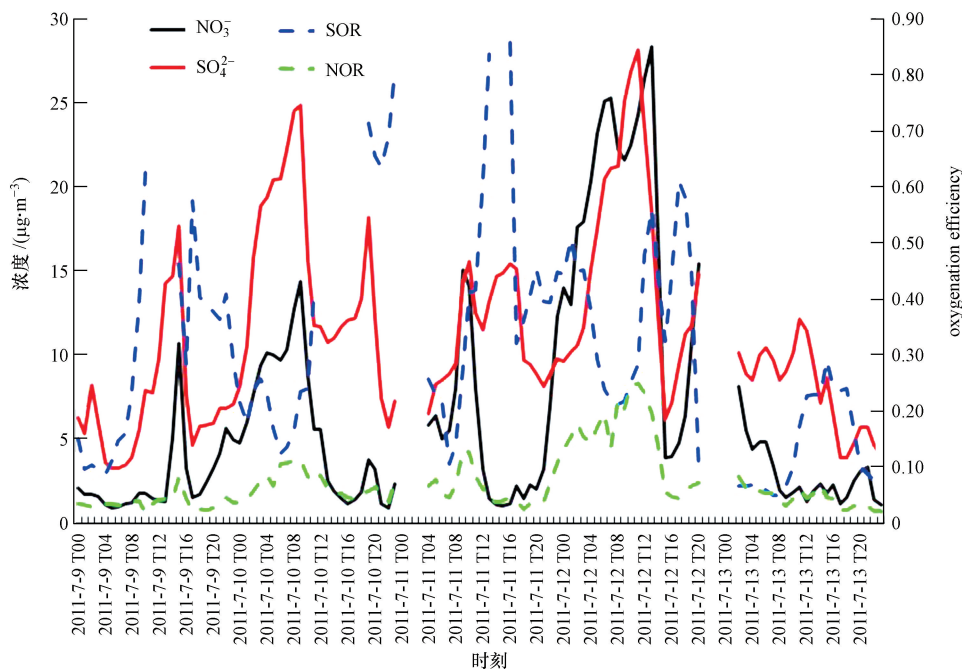


图 9 2011 年 7 月 9—13 日 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及其转化率时间变化图

Fig.9 The variations of SO_4^{2-} , NO_3^- and their conversion rates during July 9—13, 2011

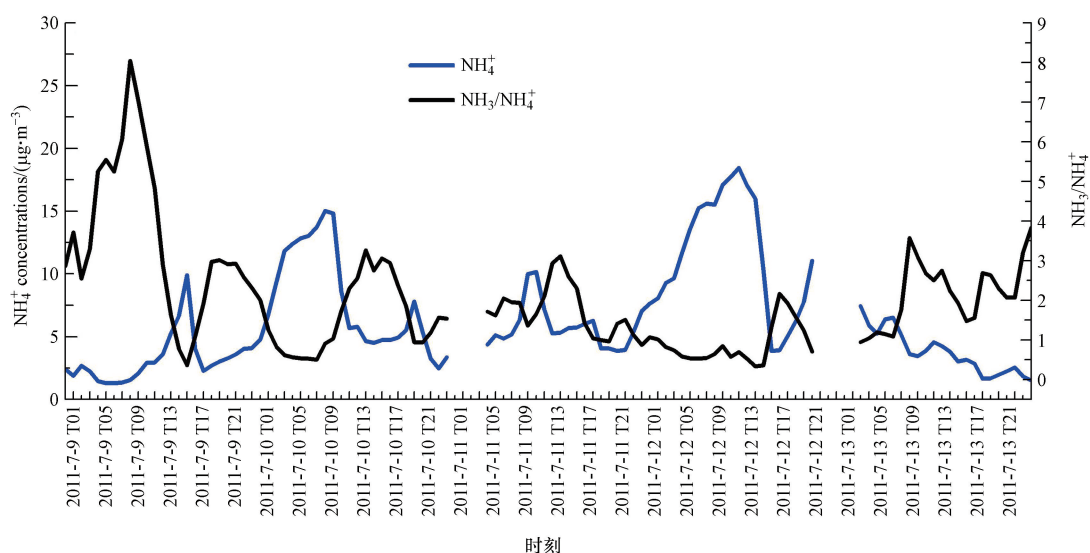


图 10 2011 年 7 月 9—13 日 NH_4^+ 和 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 的时间变化图

Fig.10 The variations of NH_4^+ and $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ during July 9—13, 2011

4 结论 (Conclusions)

1) $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度季节变化特征为冬>秋>春>夏, SO_4^{2-} 的浓度季节变化特征为秋>冬>春>夏, NH_4^+ 的为冬>秋>春>夏, NO_3^- 则为冬>春>秋>夏, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 之和占 $\text{PM}_{2.5}$ 的比重大小为秋>夏>春>冬。

2) SOR 都大于 0.1, 秋冬季的值高于春夏季, 与 SO_4^{2-} 的浓度变化趋势一致. NOR 日变化呈单峰形式, 最大值出现在 06 时, 最低值出现在 14 时, 春夏季的值高于夏秋季, 与 NO_3^- 的浓度变化趋势一致. 广州地区 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 在 10—12 月小于 1, 可能此期间有较多 NH_4^+ 生成。

3) 在典型过程中, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、SOR、NOR 和 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 与能见度的变化都存在较好的对应关系, 说明广州地区低能见度与二次离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+) 的生成有关。

责任作者简介: 吴兑 (1951—), 男, 北京人, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为大气物理化学与大气环境、及环境气象学. 发表论文 260 余篇。

参考文献 (References):

Chow J C. 1995. Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 45(5): 320-382
 邓利群, 李红, 柴发合, 等. 2011. 北京东北部城区大气细粒子与相关气体污染特征研究[J]. *中国环境科学*, 31(7): 1064-1070
 Ferm M. 1979. Method for determination of atmospheric ammonia [J].

Atmospheric Environment, 13(10): 1385-1393
 Georgii H W, Müller W J. 1974. On the distribution of ammonia in the middle and lower troposphere[J]. *Tellus*, 26(1/2): 180-184
 Georgii H W, Lenhard U. 1978. Contribution to the atmospheric NH_3 budget[J]. *Pure and Applied Geophysics*, 116(2/3): 385-392
 Gras J L. 1983. Ammonia and ammonium concentrations in the Antarctic atmosphere[J]. *Atmospheric Environment*, 17(4): 815-818
 Gupta A, Kumar R, Maharaj Kumari K, et al. 2003. Measurement of NO_2 , HNO_3 , NH_3 and SO_2 and related particulate matter at a rural site in Rampur, India[J]. *Atmospheric Environment*, 37(34): 4837-4846
 Joseph D, Metz B J, Malm W C, et al. 1987. Plans for IMPROVE: A federal program to monitor visibility in class I areas [A] // Bhardwaja P J. *Visibility Protection: Research and Policy Aspects* [M]. Pittsburgh: Air Pollution Control Association
 Kulmala M, Keronen P, Laaksonen A, et al. 1995. The effect of HCl on cloud droplet formation[J]. *Journal of Aerosol Science*, 26(S1): S413-S414
 Liang J Y, Jacobson M Z. 1999. A study of sulfur dioxide oxidation pathways over a range of liquid water contents, pHs, and temperatures [A] // *Advances in Air Pollution 6 (Air Pollution VII)* [C]. 6: 989-996
 吕文英, 徐海娟, 王新明. 2010. 广州城区秋季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中主要水溶性无机离子分析[J]. *环境科学与技术*, 33(1): 98-101
 Malm W C, Sisler J F, Huffman D, et al. 1994. Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States[J]. *Journal of Geophysical Research*, 99(D1): 1347-1370
 Malm W C, Pitchford M L, McDade C, et al. 2007. Coarse particle speciation at selected locations in the rural continental United States [J]. *Atmospheric Environment*, 41(10): 2225-2239
 Mangelson N F, Lewis L, Joseph J M, et al. 1997. The contribution of sulfate and nitrate to atmospheric fine particles during winter

- inversion fogs in cache valley, utah [J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 47(2): 167-175
- Matsumoto K, Tanaka H. 1996. Formation and dissociation of atmospheric particulate nitrate and chloride: an approach based on phase equilibrium [J]. Atmospheric Environment, 30(4): 639-648
- Ohta S, Okita T. 1990. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo [J]. Atmospheric Environment (Part A. General Topics), 24(4): 815-822
- Seinfeld J H. 1986. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution [M]. New York: Wiley. 348
- 沈振兴, 霍宗权, 韩月梅, 等. 2009. 采暖期和非采暖期西安大气颗粒物中水溶性组分的化学特征 [J]. 高原气象, 28(1): 151-158
- 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 2006. 大气环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社. 1-739
- Truex T J, Pierson W R, Mckee D E. 1980. Sulfate in diesel exhaust [J]. Environmental Science and Technology, 14(9): 1118-1121
- Wang Y, Zhuang G S, Tang A H, *et al.* 2005. The ion chemistry and the source of $\text{PM}_{2.5}$ aerosol in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 39(21): 3771-3784
- Watson J G. 2002. Visibility: Science and regulation [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 52(6): 628-713
- 吴兑, 陈位超. 1994a. 广州气溶胶质量谱与水溶性成分谱的年变化特征 [J]. 气象学报, 52(4): 499-505
- 吴兑, 陈位超, 常业谛, 等. 1994b. 华南地区大气气溶胶质量谱与水溶性成份谱分布的初步研究 [J]. 热带气象学报, 10(1): 85-96
- 吴兑. 1995. 南海北部大气气溶胶水溶性成分谱分布特征 [J]. 大气科学, 19(5): 615-622
- 吴兑, 黄浩辉, 邓雪娇. 2001. 广州黄埔工业区近地层气溶胶分级水溶性成分的物理化学特征 [J]. 气象学报, 59(2): 213-219
- 吴兑, 毕雪岩, 邓雪娇, 等. 2006. 珠江三角洲大气灰霾导致能见度下降问题研究 [J]. 气象学报, 64(4): 510-517
- 吴兑, 邓雪娇, 毕雪岩, 等. 2007. 细粒子污染形成灰霾天气导致广州地区能见度下降 [J]. 热带气象学报, 23(1): 1-6
- 吴兑, 刘啟汉, 梁延刚, 等. 2012. 粤港细粒子污染导致能见度下降形成灰霾天气 [J]. 环境科学学报, 32(11): 2660-2669
- 夏冬, 杨少杰, 吴兑, 等. 2009. 广州市气溶胶质量谱和水溶性成分谱分析 [J]. 热带气象学报, 25(6): 675-680
- 尹沙沙, 郑君瑜, 张礼俊, 等. 2010. 珠江三角洲人为氨源排放清单及特征 [J]. 环境科学, 31(5): 1146-1151
- 朱彤, 尚静, 赵德峰. 2010. 大气复合污染及灰霾形成中非均相化学过程的作用 [J]. 中国科学: 化学, 40(12): 1731-1740